

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3313389号
(P3313389)

(45) 発行日 平成14年 8 月12日 (2002. 8. 12)

(24) 登録日 平成14年 5 月31日 (2002. 5. 31)

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号

C 0 7 C 1/04
C 1 0 G 2/00
// B 0 1 J 21/06
37/00
37/06

F I

C 0 7 C 1/04
C 1 0 G 2/00
B 0 1 J 21/06 Z
37/00 D
37/06

請求項の数 9 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-61531

(22) 出願日 平成 4 年 2 月17日 (1992. 2. 17)

(65) 公開番号 特開平5-8444

(43) 公開日 平成 5 年 4 月 6 日 (1993. 4. 6)

審査請求日 平成11年 1 月14日 (1999. 1. 14)

(31) 優先権主張番号 9 1 0 3 4 1 7 . 3

(32) 優先日 平成 3 年 2 月19日 (1991. 2. 19)

(33) 優先権主張国 イギリス (G B)

(73) 特許権者 390023685

シェル・インターナショナル・リサーチ・マーチャツピイ・ベー・ウイ
SHELL INTERNATIONAL
LE RESEARCH MAATSC
HAPPIJ BESLOTEN VE
NNOOTSHAP
オランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハー
グ, カレル・ヴァン・ビラントラーン
30

(72) 発明者 ドナルド・ライナルダ

オランダ国 1031 シー・エム アムス
テルダム, パトホイスウエヒ 3

(74) 代理人 100064355

弁理士 川原田 一穂

審査官 関 美祝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一酸化炭素と水素との混合物を、触媒活性金属と、アルカリもしくはアルカリ土類イオンの含有量が 0. 5 重量%以下でおよび／または硫黄含有イオンの含有量が 0. 2 重量%以下である多孔質キャリアとからなる炭化水素製造用押出触媒と接触させることにより炭化水素を製造する方法において、該押出触媒が、非洗浄押出物の焼成後に得られた触媒もしくは触媒先駆体を少なくとも 1 種の水洗液で洗浄する方法で製造されたものであることを特徴とする炭化水素の製造方法。

【請求項 2】 洗浄液が水または水と 1 種もしくはそれ以上の水混和性有機化合物との混合物からなることを特徴とする請求項 1 に記載の炭化水素の製造方法。

【請求項 3】 水混和性有機化合物が 1 ～ 10 個の炭素原子を有するアルコールであることを特徴とする請求項

2 に記載の炭化水素の製造方法。

【請求項 4】 洗浄液が 1 種もしくはそれ以上の電解質からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の炭化水素の製造方法。

【請求項 5】 洗浄液が、有機酸、無機酸もしくはその塩；ジカルボン酸（前記ジカルボン酸は必要に応じ 1 個もしくはそれ以上の、5 個未満の炭素原子を有するアルコキシ基、ヒドロキシ基およびシアノ基により置換される）；弗化水素；塩化水素；臭化水素；硝酸；亜硝酸；過塩素酸；燐酸および／またはその 1 種もしくはそれ以上の塩よりなる群から選ばれる 1 種もしくはそれ以上の電解質からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の炭化水素の製造方法。

【請求項 6】 水洗液における電解質濃度が 0. 05 ～ 5 M の範囲であることを特徴とする請求項 4 または 5 に

記載の炭化水素の製造方法。

【請求項7】 洗浄処理が2工程からなり、第1工程にて1種もしくはそれ以上の電解質からなる洗浄液を使用し、第2工程にて水または水と1種もしくはそれ以上の水混和性有機化合物との混合物を使用することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の炭化水素の製造方法。

【請求項8】 洗浄処理が3工程からなり、第1および第2工程にて1種もしくはそれ以上の電解質からなる洗浄液を使用し、第3工程にて水または水と1種もしくはそれ以上の水混和性有機化合物との混合物を使用することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の炭化水素の製造方法。

【請求項9】 洗浄処理を0～120℃の温度で行うことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の炭化水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、一酸化炭素と水素との混合物を特定の方法で製造した炭化水素製造用触媒と接触させることにより炭化水素を製造する方法に関する。特に本発明は、触媒もしくは触媒先駆体が触媒活性金属および多孔質キャリアを含む押出触媒もしくは触媒先駆体の製造方法に関する。より詳細には本発明は、触媒もしくは触媒先駆体が触媒活性金属と、アルカリもしくはアルカリ土類イオンおよび／または硫黄含有イオンの比較的低含有量を有する多孔質キャリアとからなる押出触媒もしくは触媒先駆体の製造方法に関し、この方法は触媒もしくは触媒先駆体を洗浄することからなっている。

【0002】

【従来の技術】 触媒キャリアの製造に際し、出発物質を押出前に洗浄して高純度の出発物質を得ることが知られている。しかしながら、この方法は粉末化された出発物質の洗浄が困難かつ高価になるという欠点を有することが、従来技術【ヨーロッパ特許出願公開第 0 167 324号 (EP 167 324)】に要約されている。EP 167 324号は、シリカリッチな固体を含有するゼオライトの押出後であるが、好ましくは押出物を空气中で焼成する前に洗浄工程を行なうことを開示している。この明細書には、空气中で焼成した後の押出物の洗浄は、焼成がアルカリ金属を恐らく包封によって捕獲し、イオン交換による除去も可能であるが極めて困難でありかつ一般に不完全であるため、極めて望ましくないと記載されている。しかしながら、焼成前に押出キャリアを洗浄する欠点は押出物質の脆性を含み、焼成前の押出物の破壊をもたらすと共にキャリアと一緒に押出された貴重な金属化合物の相当な損失をもたらす。驚ろくことに今回、EP 167 324号の教示とは異なり、押出キャリア物質に存在する望ましくない化合物を焼成後の非洗浄押出物の洗浄により所望レベルまで除去

しうることが突き止められた。

【0003】

【発明の要点】 したがって本発明は、一酸化炭素と水素との混合物を、触媒活性金属と、アルカリもしくはアルカリ土類金属イオンおよび／または硫黄含有イオンの比較的低含有量を有する多孔質キャリアとからなる炭化水素製造用押出触媒と接触させることにより炭化水素を製造する方法において、該押出触媒が、非洗浄押出物の焼成後に得られた触媒もしくは触媒先駆体を少なくとも1種の水洗液で洗浄する方法で製造されたものであることを特徴とする炭化水素の製造方法に関するものである。まず、本発明で使用される触媒の製造方法について説明する。洗浄処理は、水または水と1種もしくはそれ以上の水混和性有機化合物との混合物からなる水洗液で行なうことができる。水混和性有機化合物はたとえばアルコール、好ましくは1～10個の炭素原子を有するアルコール、より好ましくは1～4個の炭素原子を有するアルコール、特にメタノールもしくはエタノールとすることができる。

【0004】 洗浄処理は、1種もしくはそれ以上の電解質からなる水洗液で行なうことができる。洗浄液に存在させうる1種もしくはそれ以上の電解質は有機酸、無機酸もしくはその塩から選択することができる。好ましくは、電解質は1～12個の炭素原子、より好ましくは1～6個の炭素原子を有するアルカン酸；好ましくは1～6個の炭素原子を有する、ジカルボン酸；弗化水素；塩化水素；臭化水素；硝酸；亜硝酸；過塩素酸；磷酸および／または1種もしくはそれ以上のその塩、好ましくはアンモニウム塩よりなる群から選択される。アルカン酸およびジカルボン酸は必要に応じ5個未満の炭素原子を有するアルコキシ基、ヒドロキシ基およびシアノ基により置換することができる。本発明の特に好適な具体例においては蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、修酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、フタル酸、硝酸、塩化水素、臭化水素および／またはそのアンモニウム塩を水洗液における電解質として使用する。

【0005】 好ましくは、水洗液における電解質の濃度は合理的なイオン交換容量を確保するのに十分な高さである。合理的なイオン交換容量を確保するには、電解質濃度は0.05Mより高くすべきである。経済的理由から、5M以下の電解質濃度を有する水洗液を使用するのが好適である。洗浄処理は多くの方法で、たとえば周知のバッチ法、並びに公知の連続法で行なうことができる。洗浄液の量を最少化するには、洗浄処理を好ましくは向流で行なう。典型的には、洗浄処理は少なくとも0.4、好ましくは0.7～50、より好ましくは1～10の液体／固体容量比で行なわれる。

【0006】 好ましくは、洗浄処理は2工程からなり、洗浄処理の第1工程にて1種もしくはそれ以上の電解質からなる洗浄液を使用すると共に、洗浄処理の第2工程

にて水または水と1種もしくはそれ以上の水混和性有機化合物との混合物を使用する。より好ましくは洗浄処理は3工程からなり、最初の2工程のそれぞれで触媒および／または触媒先駆体を1種もしくはそれ以上の電解質からなる溶液で洗浄する。最初の2工程で使用する洗浄液における電解質濃度は両工程にて好ましくは0.05～5Mであり、より好ましくは第2工程における濃度は第1工程における濃度よりも低い。第3工程にて、触媒および／または触媒先駆体は便利には水または水と水混和性有機化合物との混合物で洗浄される。所望ならば、洗浄処理に先立ち適する液体、好ましくは水での含浸により焼成押出物の気孔容積を予備湿潤化または充填することができる。

【0007】洗浄処理は便利には0～120℃、好ましくは10～95℃の温度で行なわれる。特に便利には室温にて行なわれる。洗浄処理の各工程は典型的には2～120分間、好ましくは5～40分間、より好ましくは5～25分間にわたり行なわれる。特に洗浄処理を連続法で行なう場合には、各工程を多数の小工程に分割し、これら小工程が典型的には約5分間の持続時間を有することを理解すべきである。この洗浄処理は、望ましくない無機化合物の除去に使用する際に特に効果的であり、特に焼成多孔質キャリアからナトリウムおよび硫黄化合物を除去するのに適している。この洗浄処理の後、洗浄された生成物は好ましくは0.5重量%以下、より好ましくは0.4重量%以下、特に好ましくは0.3重量%以下のナトリウムを含有する。好ましくは洗浄された生成物は0.2重量%より多い硫黄を含有せず、より好ましくは0.1重量%以下、特に好ましくは0.04重量%以下の硫黄を含有する。

【0008】上記洗浄処理の後、洗浄された生成物を乾燥することができる。乾燥は典型的には10～300℃の空気温度で行なわれる。有機化合物またはアンモニウムイオンがまだ相当量で洗浄生成物中に存在する場合は、洗浄生成物を最高1000℃、好ましくは400～750℃の最終空気温度まで焼成することが特に望ましい。本発明の洗浄処理は、多孔質キャリアを含む広範囲の触媒または触媒先駆体に適用することができる。洗浄処理は好ましくは触媒先駆体に適用される。押出物は好適には少なくとも1種の耐火性酸化物からなっている。押出物は好ましくはシリカ、シリカアルミナ、アルミナ、ジルコニア、チタニアもしくは酸化クロムを含む。シリカからなる押出物が特に好適である。

【0009】押出された多孔質キャリアは当業界で知られた多くの方法で作成することができる。適する方法の例はヨーロッパ特許出願公開第0309048号に開示され、ここにはシリカ押出物用の成形可能なドウの製造方法が開示されており、この方法は粒状シリカを水およびアンモニアもしくはアンモニア放出性化合物と混合しかつ混練することからなっている。押出の後、押

出物を乾燥すると共に300～1000℃の最終温度まで焼成する。ヨーロッパ特許出願公開第0313163号は、粒状シリカアルミナを水およびアルカノールアミンもしくはアミンと混合しかつ混練することによるシリカアルミナの成形可能なドウの製造を開示している。押出の後、押出物を乾燥すると共に300～1000℃の最終温度まで焼成する。最近出願された英国特許出願第8925979.0号（現在ヨーロッパ特許出願公開第0428223号として公開されている）はシリカと第IVb族の金属酸化物とからなる押出物の製造方法を開示しており、この方法は微細シリカと水溶性の第IVb族化合物と水とからなる混合物を混練し、得られた混合物を押出し、必要に応じ乾燥しかつ／または押出物を焼成する。

【0010】上記洗浄処理は以下に説明するように本発明方法で使用される触媒の選択性および／または活性を向上させる。

【0011】即ち、本発明の洗浄処理は、周期律表の第Ib、IIb、IIIb、IVb、Vb、VIb、VIIbおよびVIII族、より好ましくは第IVb、VIbおよびVIII族から選択される少なくとも1種の金属もしくは金属化合物からなる触媒の選択性および／または活性を向上させるべく用いる際に有用である。好ましくは、本発明の洗浄処理はチタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、ジルコニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウムおよび白金よりなる群から選択される少なくとも1種の金属もしくは金属化合物からなる触媒の選択性および／または活性を向上させるべく用いられる。

【0012】本発明の好適具体例においては、洗浄処理を触媒もしくは触媒先駆体の製造に使用するのに適した押出物の製造方法に使用し、この方法は微細なシリカと水溶性第IVb族化合物と水との混合物を混練し、この混合物は20～50重量%の固形物含有量を有し、この混合物を押出すと共に、得られた押出物を焼成しかつ押出物を上記したように洗浄することからなっている。押出物の製造方法に使用すべき微細なシリカは一般に100μm未満、好ましくは15～80μm、より好ましくは35～65μmの平均直径を有するシリカ凝集体からなっている。

【0013】この方法に使用しうるシリカはしばしば非晶質シリカとして記載され、一般に多孔質シリカである。シリカと組合せて使用する「非晶質」という用語は、X線回折により規定される結晶構造の欠如を意味する。或る程度の短範囲の秩序が存在し、これは電子回折試験により示されるが、この秩序は明確なX線回折パターンを示さない。多孔度の程度は、たとえば気孔容積および／または表面積により示すことができる。非晶質シリカに関する一般的情報については、カーク・オスマー、エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー、第3版、第20巻、第766頁以降が参照される。

【0014】押出物の製造方法に使用するのに適したシリカはシリカゲル、すなわち多かれ少なかれ凝集性、硬質、連続性のコロイドシリカ粒子の三次元ネットワークである。二酸化珪素の量は一般に96~99.5重量%である。凝集体の粒子寸法は一般に3~25 μ mであるのに対し、最終粒子寸法は一般に1~100nmである。表面積は150~900m²/gの範囲で変化することができ、しばしば200~700m²/gである。特に適するシリカゲルは噴霧乾燥シリカゲルである。焼成シリカゲル、すなわち約500℃もしくはそれ以上の温度まで加熱されたシリカゲルを使用しないことが好ましい。押出物の製造方法に使用するのに好適な種類のシリカは沈降シリカである。沈降シリカは、製造工程に際し嵩高ゲルネットワークで結合しなかったコロイド寸法の最終粒子の凝集体で構成される。二酸化珪素の量は一般に80~99.5重量%である。凝集体の粒子寸法は一般に3~65 μ mであるのに対し、最終粒子寸法は一般に3~30nmである。表面積は30~900m²/gの範囲で変化することができ、しばしば45~700m²/gである。

【0015】沈降シリカは珪酸塩溶液、好ましくは珪酸ナトリウムもしくはカリウムから製造することができ、その際シリカゲル製造と対比して比較的低いシリケート濃度を用い、酸（好ましくは硫酸もしくは塩酸）を添加して製造することができる。沈澱物を、濾過に続き必要に応じ噴霧乾燥して母液から分離する。本発明の方法に使用すべき他の好適なシリカは発熱性もしくは融合シリカである。この種類のシリカは一般に、高温法にてシリカ（一般に砂）を200℃で蒸発させると共に冷却し、かくして無水の非晶質シリカ粒子を形成させる際に得られる。他の方法は、酸素または水素および/またはメタンによる四塩化珪素蒸気の酸化および珪素エステル蒸気の火炎加水分解である。発熱性シリカは、他の種類のシリカよりも密度が低い傾向を有する。二酸化珪素の量は一般に99.5重量%より大である。凝集体の粒子寸法は一般に1~10 μ m、しばしば2~5 μ mであるのに対し、最終粒子寸法は一般に1~100nmである。表面積は10~500m²/gの範囲で変化することができ、しばしば15~400m²/gである。

【0016】押出物の製造方法に使用すべきシリカの純度は好適には水フリーの試料に基づき97重量%より大、好ましくは98%より大、より好ましくは99%より大である。10,000ppmw未満、より好ましくは8,000ppmw未満、一層好ましくは6,000ppmw未満のナトリウムの量を含有するシリカを使用するのが好適である。硫黄の量は好適には7,500ppmw未満、好ましくは4,500ppmw未満、より好ましくは1,500ppmw未満である。この方法で混練すべき混合物の固形物含有量は典型的には20~50重量%、好ましくは25~40重量%、より好ましくは約30重量%である。

【0017】この方法に使用すべき水溶性の第IVb族の化合物は任意の水溶性第IVb族化合物またはその混合物とすることができ、好ましくは水溶性のジルコニウムもしくはチタン化合物、特に好ましくはジルコニウム化合物である。好ましくは、水中へ溶解させる際にアルカリ性溶液を与える第IVb族化合物を使用する。適する第IVb族化合物は有機酸、特に酢酸およびプロピオン酸から誘導される塩としうるが、アセチルアセトネート誘導体のような化合物も使用することができる。他の化合物は第IVb族ハロゲン化物、第IVb族オキシハロゲン化物およびシクロペンタジエニル誘導体、たとえばジルコノセンである。好適化合物はアンモニウムジルコニウムカーボネートの単独または安定化溶液、たとえば酒石酸のような有機酸により安定化された溶液である。使用すべき第IVb族金属の量は好適には水フリーのシリカの量に対し第IVb族金属二酸化物の量として計算し、3~100重量%である。好ましくは、第IVb族金属の量は5~60%、より好ましくは5~20%、特に好ましくは約10%である。

【0018】各成分を混合した後、混合物を所定時間、一般に10~120分間、好ましくは15~90分間にわたり混練する。成分の混合は、好適にはシリカと第IVb族化合物とを混合し、次いで水を添加して行なわれる。頑丈な押出物、すなわち特に乾燥および/または焼成の後に高い破砕強度を有する押出物を得るには、或る量の塩基性化合物を混合物に添加するのが好適である。アンモニア、アンモニア放出性化合物または有機アミンもしくはアンモニウム化合物を混合物に添加するのが特に好適である。何故なら、これら化合物は焼成後に殆んど残留しないからである。好適な有機アミン化合物はエタノールアミンである。

【0019】混練を行なった後、混合物は任意便利な押出機で押出すことができる。スクリー型装置を用いて混合物を、所望の形状および寸法を有するオリフィスを備えたダイプレートを介して押出すことができる。高pHを有する混合物の押出は7.0~8.5の範囲のpHを有する混合物よりも困難であると思われる。したがって、混合物が8.5より高いpHを有する場合には、このpHを酸性化合物の添加により7.5~8.5の数値まで低下させることが好ましい。好ましくは、有機酸を使用する。何故なら、これら酸は乾燥および焼成後に殆んど残留しないからである。適する有機酸はたとえば1~12個の炭素原子、好ましくは1~6個の炭素原子を有するアルカン酸、並びに好ましくは1~6個の炭素原子を有するジカルボン酸である。蟻酸、酢酸、プロピオン酸および酪酸のような極めて適するアルカン酸を使用することができる。酢酸が特に好適である。極めて適するジカルボン酸は酢酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸およびフタル酸である。上記酸類は、特に5個未満の炭素原子を有するアルコキシ基、ヒドロキシ基およびシアノ基

により置換することができる。有機酸の他に、たとえば弗化水素、塩化水素、臭化水素、硝酸、亜硝酸および過塩素酸のような無機酸も使用することができる。

【0020】押出機における混合物の熔融特性を向上させるには、表面活性剤またはポリ電解質を混合物に添加することができる。表面活性剤もしくはポリ電解質の添加は、さらにスムーズな押出物組織を与えると共に、押出生成物の切断を容易化させる。さらに、焼成触媒材料における巨孔の形成を改善して、これら生成物の触媒特性を向上させることができる。適する表面活性剤は陽イオン型表面活性剤（たとえば脂肪族アミン、第四アンモニウム化合物、脂肪族モノカルボン酸、エトキシアルキルアミン、ポリビニルピリジン、スルホキシニウム、スルホニウム、ホスホニウムおよびイオドニウム化合物）、陰イオン型表面活性剤（たとえばアルキル化芳香族化合物、非環式モノカルボン酸、脂肪酸、スルホン化芳香族化合物、アルコールサルフェート、エーテルアルコールサルフェート、硫酸化油脂およびホスホン酸塩）、並びに非イオン型表面活性剤（たとえばポリオキシエチレンアルキルフェノール、ポリオキシエチレンアルコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオールおよびアセチレングリコール）である。熔融向上剤の量は好ましくは2～8%（重量）、より好ましくは3～5%（重量）である。好適な熔融向上剤は商標ナルコおよびスーパーフロッコとして市販されている。

【0021】押出前に二酸化チタン、二酸化ジルコニウムおよび／または三酸化アルミニウムまたはその先駆体化合物をチタン、ジルコニウムもしくはアルミニウムの水酸化物として混合物に混合することもできる。使用する他の混合物はたとえばガリウム、インジウム、トリウム、ウラニウム、マグネシウムおよび亜鉛の酸化物である。上記した各追加化合物の量は好適にはシリカキャリアの量に対し計算して20重量%まで、好ましくは10重量%まで、より好ましくは5%までである。追加化合物の全量は好適にはシリカキャリアの量に対し計算して50重量%を越えず、好ましくは30%を越えず、より好ましくは15%を越えない。好適には、上記した押出法により得られるシリカ押出物は300～1000℃、好ましくは600～900℃の温度にて空気中で焼成される。

【0022】上記のように作成される押出され、焼成されかつ洗浄された触媒先駆体は、合成ガスから炭化水素を製造する際、すなわちフィッシャ・トロプシュ反応として文献で知られた反応に使用するための触媒を製造すべく使用される。極めて適するフィッシャ・トロプシュ触媒、並びに極めて適する触媒を用いる方法は、従来技術たとえばヨーロッパ特許出願公開第0 127 220号に記載されている。炭化水素合成に使用する触媒は、適する触媒活性金属（たとえば鉄、コバルト、ルテ

ニウムもしくはニッケルまたはその混合物、好ましくはコバルト）を押出物に添加して作成することができる。金属は、1種もしくはそれ以上の公知技術、たとえば含浸、イオン交換、化学固定または（反応）沈澱により焼成押出物に施すことができる。好ましくは含浸を用いる。含浸は、適切な金属の化合物を含浸液の存在下に、一般に適切な金属化合物の溶液として接触させることにより行なうことができる。金属化合物としては有機および無機化合物を使用することができる。好適なコバルト化合物は無機コバルト化合物、好ましくは硝酸コバルトである。

【0023】使用すべき含浸液は有機もしくは無機とすることができる。液体の混合物も使用することができる。好適な含浸液は水である。全ゆる製造工程にて金属を施すべく使用する液体は組成物から除去され、その後乾燥組成物を一般に焼成し、必要に応じ還元する。キャリア上に付着させるべき触媒活性金属の量は、好適にはキャリア中のシリカ100pbw 当り3～100pbw、好ましくは10～80pbw、より好ましくは20～60pbw である。必要ならば、1種もしくはそれ以上の金属または金属酸化物促進剤を押出物に対し、触媒活性金属を施す前または触媒活性金属を施した後に施すこともできる。さらに、促進剤は触媒活性金属を施す前および後に施すこともできる。適する金属酸化物促進剤は周期律表第IIa、IIIb、IVbおよびVb族、並びにアクチニドおよびランタニドから選択することができる。クロムも使用することができる。極めて好適にはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタニウム、セリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、トリウム、ウラニウム、バナジウムおよびクロムを使用することができる。適する金属促進剤は周期律表の第VIIbもしくはVIII族から選択することができる。極めて好適にはレニウムおよび第VIII族の貴金属、特にルテニウム、白金およびパラジウムを使用することができる。促進剤の量は好適にはキャリア中のシリカ100pbw 当り0.1～150pbw である。

【0024】本発明は、前述のように一酸化炭素と水素との混合物を合成ガスから炭化水素を製造するための触媒と接触させることによる炭化水素の製造方法に関し、この触媒は上記した触媒製造方法により作成されかつ本発明の上記洗浄方法により洗浄される。さらに本発明は、このように製造された炭化水素にも関する。触媒を水素／一酸化炭素混合物と接触させる前、触媒を一般に水素または水素含有ガスでの還元により活性化する。還元は極めて好適には200～350℃の温度および2～20バールの圧力にて行なうことができる。水素と一酸化炭素との混合物の変換は125～350℃、好ましくは175～250℃の温度、および5～100バール、好ましくは12～50バールの圧力にて行なうことがで

きる。

【0025】上記したように作成された触媒を用いて炭化水素まで変換させるべき水素および一酸化炭素含有の供給物は好ましくは1.5より高い、好ましくは1.75~2.25の H_2/CO モル比を有する。供給物が1.5より低い H_2/CO モル比を有する場合は、これを好ましくは1.5~2.5、好ましくは1.75~2.25の数値を有するまで上昇させる。未変換の水素および一酸化炭素を触媒床に循環させる場合、触媒が供給合成ガスよりも相当低い H_2/CO 比、たとえば0.9~1.3の範囲を有する合成ガスと接触するような状況を選択しうることが観察される。かくして、より長い炭化水素鎖に対する選択性を向上させることができる。水素／一酸化炭素混合物の変換に使用する際、上記方法により作成された触媒は実質的にパラフィン系の生成物をもたらし、その高沸点部分を高収率で接触水添処理の使用により中間留分まで変換することができる。選択される水添処理用の供給物は、初期沸点が最終生成物として所望される最重質中間留分の最終沸点よりも高い生成物の少なくとも1部であるが、完成生成物も接触水添処理用の供給物として使用することができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する。例2~5（押出物の製造例）における実験1~12の結果を表に示す。

例1（押出物の比較製造例）

次の組成を有する混合物を作成した：シリカ（沈降シリカ、平均粒子寸法 $50\mu m$ 、表面積 $450m^2/g$ ）、アンモニウムジルコニウムカーボネート（ SiO_2 上の ZrO_2 として計算し14重量%）；および水。この混合物は59%の灼熱損失を有する。この混合物を30分間にわたり混練した。混練の後、酢酸をpHが約9.5から8.3まで低下するよう添加し、混練を10分間続けた。押出を向上させるため4重量%のポリ電解質ナルコ（登録商標）を添加し、この添加後に混練をさらに10分間続けた。この混合物をデルリン（登録商標）ダイブレートを用いて押出し、1.4mmの公称直径を有するトリローブを得た。押出物を $120^\circ C$ にて2時間乾燥させ、空气中で $700^\circ C$ にて2時間焼成した。

【0027】例2

例1で得られた押出物をその硫黄およびナトリウム含有量につき分析した。非洗浄押出物は押出物の全量に対し計算して0.084重量%の硫黄と0.672重量%のナトリウムとを含有することが判明した。3本のカラム（実験1, 2および3）に25mlの非洗浄押出物を充填して30, 60および $90^\circ C$ の温度にそれぞれ保った。250mlの脱塩水をカラムに約30分間導入して洗浄処理を行なった。洗浄押出物を分析する前、洗浄された押出物をさらにガラスフィルターにより脱塩水で洗浄し（3回）、空气中で室温にて乾燥させた。表から判るよ

うに、脱塩水による洗浄は硫黄の量を約0.04重量%まで減少させた。ナトリウムの量は極く僅か減少する。

【0028】例3

例2の一般的手順を反復したが、ただし洗浄処理は1Mの酢酸アンモニウム溶液を約25分間用いて行なった（実験4, 5および6）。 $90^\circ C$ で洗浄して、ナトリウム含有量は0.22重量%まで減少した。

【0029】例4

例2の一般的手順を反復したが、ただし洗浄処理を0.1Mの硝酸溶液で約18分間にわたり行なった（実験7, 8および9）。 $90^\circ C$ で洗浄して、ナトリウム含有量は0.17重量%まで低下した。

【0030】例5

例2の一般的手順を反復したが、ただし洗浄処理を1Mの硝酸アンモニウム溶液で約18分間にわたり行なった（実験10, 11および12）。 $90^\circ C$ で洗浄して、ナトリウム含有量は0.19重量%まで低下した。

【0031】例6

例1の一般的手順を反復し、得られた押出物をその硫黄およびナトリウム含有量につき分析した。非洗浄押出物は0.23重量%の硫黄と0.33重量%のナトリウムとを含有することが判明した。非洗浄押出物を連続的に周囲条件下で洗浄し、その際押出物を向流的に1M酢酸アンモニウム水溶液と15分間にわたり3.05の液体／固体容積比にて接触させた。この洗浄工程に続いて第2工程を行ない、ここで押出物を向流的に水と10分間にわたり1.25の液体／固体容積比で接触させた。この洗浄処理の2つの工程を5分間つづの小工程に分割した。各小工程の後、洗浄溶液を新鮮にした。この洗浄処理の後、押出物は0.085重量%の硫黄と0.12重量%のナトリウムとを含有した。

【0032】例7

例1の一般的手順を反復し、得られた押出物をその硫黄およびナトリウム含有量につき分析した。非洗浄押出物は0.11重量%の硫黄と0.54重量%のナトリウムとを含有することが判明した（押出物1）。

【0033】例8

例7で得られた押出物1の1部を2つの工程で室温にて水により20分間洗浄した。0.03重量%の硫黄含有量と0.54重量%のナトリウム含有量とを有する押出物が得られた（押出物2）。

【0034】例9

例7で得られた押出物の1部を第1工程にて1M酢酸アンモニウム溶液で洗浄すると共に第2工程で水により洗浄し、両工程を室温にて20分間にわたり行なった。0.03重量%の硫黄含有量と0.12重量%のナトリウム含有量とを有する押出物が得られた（押出物3）。

【0035】例10（実施例および比較例）

例7, 8および9でそれぞれ得られた押出物1, 2および3を用いて、これらにコバルト（シリカ100pbwに

対し30重量部のコバルト)を含浸させることによりフィッシャ・トロブシュ触媒1、2および3を製造した。含浸は、硝酸コバルトの濃厚溶液を用いて行なった。キャリアを含浸した後、含浸粒子を乾燥させると共に焼成した。水素で活性化した後、活性化触媒粒子を固定床反応器で合成ガスと1.1の H_2 / CO 比および26バールの入口圧力にて接触させた。重質ワックスが得られた。本発明の範囲外である触媒1については、100g/リットル/hの空時収率(100STY)が232℃

にて81重量%の C_5 + 選択率で得られた。水洗触媒2については、220℃の低い100STY温度が87重量%の C_5 + 選択率で得られた。酢酸アンモニウム洗浄した触媒3の使用は、212℃のずっと低い100STY温度を与えると共に87.5重量%の C_5 + 選択率を与えた。

【0036】

【表1】

表		
実験 No.	硫黄の重量%	ナトリウムの重量%
1	0.04	0.57
2	0.04	0.58
3	0.04	0.56
4	0.04	0.28
5	0.04	0.25
6	0.04	0.22
7	0.05	0.28
8	0.05	0.24
9	0.05	0.17
10	0.04	0.25
11	0.04	0.22
12	0.04	0.19

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 識別記号
C07B 61/00 300

F I
C07B 61/00 300

(72) 発明者 アンケ・デルキング
オランダ国 1031 シー・エム アムス
テルダム、バトホイスウエヒ 3

(56) 参考文献 特開 昭54-45316 (J P, A)
特開 昭63-126549 (J P, A)
特開 昭60-235643 (J P, A)
特開 昭55-7597 (J P, A)
特開 平2-2877 (J P, A)
特開 平2-42029 (J P, A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. 7, DB名)
C07B 61/00
B01J 21/00 - 38/74